

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251310

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I	
C08F 2/00		C08F 2/00	Z
A61F 13/46		220/02	
A61L 15/60		C08J 3/24	
C08F220/02		9/00	Z
C08J 3/24		A41B 13/02	D
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全14頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-62701	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 3 月17日	(72) 発明者	三宅 浩司 兵庫県姫路市網干区興浜宇西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	初田 卓己 兵庫県姫路市網干区興浜宇西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	原田 信幸 兵庫県姫路市網干区興浜宇西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 親水性重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸水速度が速くかつ吸水量が大きく、かつ水可溶性成分量の少ない親水性重合体の製法を提供する。

【解決手段】 水溶性エチレン性不飽和単量体を含む単量体水溶液と気体とを流体混合により両者を混合し、気泡の分散した単量体水溶液を得た後、前記気泡の分散した状態で前記単量体を重合せしめることを特徴とする親水性重合体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性エチレン性不飽和単量体を含む単量体水溶液と気体とを流体混合により両者を混合し、気泡の分散した単量体水溶液を得た後、前記気泡の分散した状態で前記単量体を重合せしめることを特徴とする親水性重合体の製造方法。

【請求項2】 単量体水溶液と気体のどちらか一方の流体の流れの中に、その流れと並流に他方の流体をノズルから噴射することにより両者を混合せしめることを特徴とする請求項1記載の親水性重合体の製造方法。

【請求項3】 単量体水溶液と気体とを、凹凸または／および充填物を有する混合域に導入することにより、両者を混合せしめることを特徴とする請求項1記載の親水性重合体の製造方法。

【請求項4】 単量体水溶液が界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～3何れか一つに記載の親水性重合体の製造方法。

【請求項5】 気体が不活性ガスである請求項1～4何れか一つに記載の親水性重合体の製造方法。

【請求項6】 単量体水溶液が架橋剤を含むものである請求項1～5何れか一つに記載の親水性重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は親水性重合体の製造方法に関するものである。詳しく述べると、吸収速度が速くかつ乾燥が容易で粉碎時の負荷が小さい親水性重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自重の数十倍から数百倍の水を吸収する親水性重合体が開発され、生理用品や紙おむつ等の衛生材料分野をはじめとして農園芸用分野、鮮度保持等の食品分野、結露防止や保冷材等の産業分野等、吸水や保水を必要とする用途に種々の親水性重合体を使用してきている。

【0003】このような親水性重合体としては、例えば、デンプン-アクリルニトリルグラフト重合体の加水分解物（特公昭49-43395号）、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物（特開昭51-125468号）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物（特開昭52-14689号）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物（特公昭53-15959号）、またはこれらの架橋体、逆相懸濁重合によって得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム（特開昭53-46389号）、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭55-84304号）等が知られている。

【0004】用いられる用途に応じて、親水性重合体に要求される性能は異なるが、衛生材料向けの親水性重合体に望まれる特性としては、水性液体に接した際の、高

い加圧下の吸収倍率、速い吸収速度、大きい通液性等が挙げられる。しかしながら、これらの特性間の関係を必ずしも、正の相関を示さず、同時にこれらの特性を改良することは困難であった。

【0005】親水性重合体の吸収速度を高める試みとして、例えば表面積を大きくするために、粒径を小さくしたり、顆粒状にしたりあるいはリン片状にしたりする試みがなされている。ところが、一般に親水性重合体が小さな粒子径に形成される場合には、水性液体との接触により親水性重合体粒子は、いわゆる“ママコ”を形成し、吸収速度が低下する。親水性重合体が造粒物に形成される場合には、水性液体と接触することで造粒物自体が個々に“ママコ”の状態に変化するという現象が起り吸収速度がかえって低下する。親水性重合体が薄片に形成される場合には、その吸収速度は改良されるが、ゲルブロッキングを誘発するために、吸収速度は充分でなく、さらに親水性重合体を薄片に形成することは、製造される親水性重合体は必然的にかさばり、より大きな輸送および貯蔵設備を要するために不経済である。

【0006】また、親水性重合体の表面近傍の分子鎖を架橋させ、表面層の架橋密度を上げることによりママコの生成を防止し吸収速度の向上を図る技術も提案されている。このような技術は、例えば特開昭57-44627号、特開昭58-42602号、特公昭60-18690号、特開昭58-180233号、特開昭59-62665号および特開昭61-16903号等に記載されている。これらの技術によって吸収速度の改善はある程度なされた。しかしながら、これら親水性重合体は、目的とする最適な粒子径よりも細かい微粉末をかなりの割合で含んでいるのが実状であった。そのため、このような親水性重合体を使用した場合でも、十分な吸収速度が得られず、ゲルブロッキングに伴う通液性の低下が生じた。

【0007】その熱分解により気泡を内部に形成する方法である発泡剤による吸水速度の改善では、重合により発生する重合熱によって発泡が開始するので、①重合途中の体積変化が大きく、重合の制御が困難であり、得られる重合体の品質が均一でなく、特に水可溶性成分の量が多くなる、②得られる発泡体の気泡孔径およびその分布が安定せず、したがって吸水速度の制御が不充分であるなどの問題があった。

【0008】アゾ系重合開始剤を使用する方法では、吸水速度を向上するのに十分な量の気泡を形成するにはその開始剤の量を多くする必要があり、そのため生成する重合体の水可溶性成分量が多くなる傾向があった。また、アゾ系重合開始剤を使用する方法もまた発泡剤使用の場合と同様に重合途中の体積変化が大きく、そのため気泡孔径およびその分布の制御が容易でないという問題があった。

【0009】揮発有機化合物のような水不溶性の発泡剤

分散下に重合を行う方法では、比較的安定に重合を行なうことができるものの、揮発有機化合物を使用するためにその安全性の観点から特殊な重合装置を必要とし、また使用した揮発有機化合物は系外に排出されるためエネルギー的に無駄が多く、コスト的に高つくため実用性に乏しいものであった。

【0010】しかしながら、これらの親水性重合体は、いずれも無加圧下ならびに加圧下の吸水速度が不十分であり、しかも乾燥が困難であり、粉碎時の負荷が大きく、かつ孔径が均一でなく、しかも親水性重合体の水可溶性成分量が大きいという問題点があった。

【0011】これに対し、本発明の方法により、発泡体の気泡孔径およびその分布が均一な、そのため無加圧下および加圧下の吸水速度が速くかつ乾燥が容易で、粉碎時の負荷が小さい親水性重合体の製造方法を提供することが可能となったのである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、気泡が分散した親水性重合体の製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、無加圧下および加圧下の吸水速度が速くかつ乾燥が容易で粉碎時の負荷が小さい親水性重合体の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、吸水速度あるいは溶解速度の速い親水性重合体の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(7)により達成される。

【0015】(1) 水溶性エチレン性不飽和単量体を含む単量体水溶液と気体とを流体混合により両者を混合し、気泡の分散した単量体水溶液を得た後、前記気泡の分散した状態で前記単量体を重合せしめることを特徴とする親水性重合体の製造方法。この方法により容易に気泡を単量体水溶液に均一かつ安定に分散させることができる。そして気泡を分散させた状態で重合することにより、多孔質な親水性重合体を容易に得ることができる。

【0016】(2) 単量体水溶液と気体のどちらか一方の流体の流れの中に、その流れと並流に他方の流体をノズルから噴射することにより両者を混合せしめることを特徴とする前記(1)に記載の親水性重合体の製造方法。

【0017】(3) 単量体水溶液と気体とを、凹凸または／および充填物を有する混合域に導入することにより、両者を混合せしめることを特徴とする前記(1)に記載の親水性重合体の製造方法。この方法により、単量体水溶液中に微細な気泡を均一かつ安定に分散させることができる。

【0018】(4) 単量体水溶液が界面活性剤を含むことを特徴とする前記(1)～(3)何れか一つに記載の親水性重合体の製造方法。界面活性剤を用いることにより単量体水溶液中に気泡をより均一かつ安定に分散させ

ることができる。そして、界面活性剤の種類や量を適宜設定することにより、得られる親水性重合体の孔径や吸水速度をコントロールすることができる。

【0019】(5) 単量体水溶液の粘度が10cP以上であることを特徴とする前記(1)～(4)何れか一つに記載の親水性重合体の製造方法。

【0020】(6) 気体が不活性ガスである前記(1)～(5)何れか一つに記載の親水性重合体の製造方法。

【0021】(7) 単量体水溶液が架橋剤を含むものである前記(1)～(6)何れか一つに記載の親水性重合体の製造方法。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む単量体水溶液と気体とを流体混合により両者を混合し、気泡の分散した単量体水溶液を得た後、前記気泡の分散した状態で前記単量体を重合せしめることを特徴とする親水性重合体の製造方法である。

【0023】これらの水溶性エチレン性不飽和単量体の例としては、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアニオン性単量体やそのリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性親水性基含有単量体；N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、等のアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物等を具体的に挙げるることができる。また、得られる重合体の親水性を極度に阻害しない程度の量で、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類や酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性単量体を使用してもよい。単量体成分としてはこれらのうちから1種または2種以上を選択して用いることができるが、最終的に得られる吸水性材料の吸水諸特性を考えると(メタ)アクリル酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、(メタ)アクリルアミド、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートまたはその4級化物からなる群から選ばれる1種以上のも

のが好ましく、(メタ)アクリル酸(塩)を必須成分として含むものがさらに好ましい。この場合(メタ)アクリル酸の30~90モル%が塩基性物質で中和されているものが最も好ましい。

【0024】本発明では、前記水溶性エチレン性不飽和単量体と共重合可能もしくは前記単量体の官能基と反応することの出来る官能基を2個以上有する架橋剤を併用することができる、架橋剤を併用することで吸水性能に優れた親水性重合体を得ることが出来る。

架橋剤としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、トリメチロールプロパンジ(メタ)アリルエーテル、トリアリルアミン、テトラアリロキシエタン、グリセロールプロポキシトリアクリレート等の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖などの多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、 $\alpha$ -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド；エチレンジアミン等のポリアミン類；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩化硼砂マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛および塩化ニッケル等の周期律表2A族、3B族、8族の金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酸化物、硼砂等の硼酸塩、アルミニウムイソプロピレート等の多価金属化合物等が挙げられ、これらの1種または2種以上を、反応性を考慮した上で用いることができるが、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を架橋剤として用いるのが最も好ましい。

【0025】本発明において使用される架橋剤の比率

は、水溶性エチレン性不飽和単量体100重量部当り0~2重量部、好ましくは0.001~1重量部である。架橋剤が0.001重量部未満では、得られる親水性重合体の水可溶性成分量の割合が多くなるため、充分な加圧下における吸水量を維持できないことがある。一方、架橋剤が2重量部を越えると、架橋密度が高くなりすぎて、得られる親水性重合体の吸水量が不十分となることがある。

【0026】また、本発明方法において、水溶性エチレン性不飽和単量体と架橋剤の合計量の水に対する濃度は前記単量体が溶解する濃度であれば特に制限ないが、一般に15重量%~飽和濃度、好ましくは20~50重量%である。

【0027】本発明では、前記単量体水溶液と気体とを流体混合する。単量体水溶液や気体は、例えば、ノズルから噴出したり吸引することにより流体状態となる。両者を流体状態で混合することにより、単量体水溶液中に気体を均一かつ安定に分散させることが出来る。そして、気体があらかじめ単量体水溶液中に分散した状態で該単量体を重合することにより、孔径のコントロールが容易となり、吸収速度の速い多孔質な親水性重合体を得ることができる。従来、発泡剤を用いた重合では、重合中に気泡が析出し発泡するため気泡の孔径や量のコントロールが必ずしも容易ではなく、そのため所望とする性能の親水性重合体が得にくいという問題があった。本発明ではあらかじめ単量体水溶液中に気泡が分散した状態で重合が行われるので、気泡の孔径や量のコントロールが容易となる。

流体混合する方法としては、単量体水溶液と気体のどちらか一方の流体の流れの中に、他方の流体をノズルから噴射することにより両者を混合せしめる方法が挙げられる。具体的には、例えば、ノズルから噴出した単量体水溶液の流体に対し別のノズルから気体を並流に流し両者を混合したり、ノズルから噴出した気体の流体に対し別のノズルから単量体水溶液を並流に流し両者を混合する方法が挙げられる。単量体水溶液の流体の中に気体を直接吹き込むこともできる。流体混合する場合、両者は並流、向流、あるいは垂直に噴射することができる。好ましくは、並流に噴射することである。並流に噴射することで気泡を均一に分散させることができる。向流に噴射すると飛沫が壁等に付着し、重合してしまう恐れがある。

【0028】流体混合する装置としてはアスピレーターやエジェクター等が挙げられる。アスピレーターとは、一般には第二流体をノズルより噴射して、吸引室より第一流体を吸引して吐出する装置で、その一例を第1図に示す。特にこの例では第二流体に回転運動を与え、第一流体を巻き込みやすくする工夫がなされているが、形状は必ずしもこれに限定されるものではない。第1図において、例えば、入口1から単量体水溶液を導入しノズル

3から噴出し入口2から気体を吸引し接触させることにより両者を混合すれば、気泡の分散した単量体水溶液が容易に得られる。

【0029】エジェクターも原理的にはアスピレーターと何ら変わるものではないが、ノズルが末広ノズルになっているのが一般的でその一例を第2図に示す。この場合も形状は必ずしもこれに限定されるわけではない。

【0030】これらの装置を用いて単量体水溶液と気体とを接触させ、両者を流体混合するのであるが、ノズルより噴射するのは単量体水溶液、気体のいずれでもよく特に限定はされない。

【0031】この発明では、単量体水溶液と気体とを、凹凸または／および充填物を有する混合域に導入することにより、両者を混合させることもできる。単量体水溶液と気体は、凹凸や充填物を有する混合域で両者を接触させ混合させたり、予め流体混合した単量体と気体とを凹凸や充填物を有する混合域でさらに混合することも出来る。流体の流れを阻害する凹凸、突起、羽、邪魔板、充填物等を有する混合域で混合することにより、気泡を単量体水溶液中にさらに均一かつ安定に分散させることができる。

【0032】凹凸や充填物を有する混合域としては、例えば図3に示すような混合域が挙げられる。図3では突起を有する隙間の間に流体混合した気泡を含む単量体水溶液を通すことにより、気泡が安定かつ均一に分散し、気泡の分散していない状態と比較して体積が1.1～5倍に増加した単量体水溶液が得られる。こうした混合域を有する装置としては、例えば、株式会社愛工舎製作所製ホイップオートZやドイツ・F・ファイヒンガー社製ザノマット等が挙げられる。

本発明では、前記混合域として回転翼を設け、気泡の分散した単量体水溶液を攪拌させることもできる。攪拌により、単量体水溶液中に微細な気泡をより均一かつ安定に分散させることができる。具体的には、株式会社愛工舎製作所製ターボミックス等が挙げられる。

本発明方法において、重合反応は界面活性剤の存在下に行なうことが好ましい。界面活性剤を用いることで気泡を安定に分散させることができる。また、界面活性剤の種類や量を適宜コントロールすることにより、得られる親水性重合体の孔径や吸水速度をコントロールすることができる。このような界面活性剤としては、例えばアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等がある。

【0033】アニオン性界面活性剤としては、混合脂肪酸ナトリウム石けん、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム石けん、ステアリン酸ナトリウム石けん、オレイン酸カリウム石けん、ヒマシ油カリウム石けん等の脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキル硫酸エステル塩；ドデシルベンゼン

ルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩；ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸塩；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩；アルキルリン酸カリウム等のアルキルリン酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）硫酸エステル塩；特殊反応型アニオン界面活性剤；特殊カルボン酸型界面活性剤； $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩等のナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル等がある。

【0034】ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；ポリオキシエチレン誘導体；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンジステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等のポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、自己乳化型グリセロールモノステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル；ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンアルキルアミン；ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；アルキルアルカノールアミド等がある。

【0035】カチオン性界面活性剤および両面界面活性

剤としては、コナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン等のアルキルベタイン；ラウリルジメチルアミノオキサイド等のアミノオキサイドがある。カチオン性界面活性剤を用いることにより得られる親水性重合体に抗菌性を付与することもできる。

【0036】さらに、界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤がある。フッ素系界面活性剤を用いることにより、単量体水溶液中に不活性ガスの気泡を長時間安定に分散させることができる。また気泡の量、孔径のコントロールも容易である。そして得られる親水性重合体は多孔質な発泡体となり、吸収速度の速いものとなる。また、抗菌性を付与することもできる。本発明において使用されるフッ素系界面活性剤としては、種々のものがあるが、例えば一般の界面活性剤の親油基の水素をフッ素に置き換えてパーフルオロアルキル基としたものであり、界面活性が格段に強くなっているものである。

【0037】フッ素系界面活性剤の親水基を変えると、アニオン型、ノニオン型、カチオン型および両性型の4種類があるが、疎水基の方は同じ構造のフルオロカーボン鎖を用いることが多い。また、疎水基である炭素鎖は直鎖であっても分枝状であっても使用可能である。代表的なフッ素系界面活性剤としては、つぎのものがある。

【0038】フルオロアルキル (C2 ~ C10) カルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホンニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[フルオロアルキル (C6 ~ C11) オキシ]-1-アルキル (C3 ~ C4) スルホン酸ナトリウム、3-[ω-フルオロアルカノイル (C6 ~ C8



$$n=6\sim 10 \quad (1)$$



$$(2)$$



$$(3)$$



$$(4)$$

【0042】

【化2】

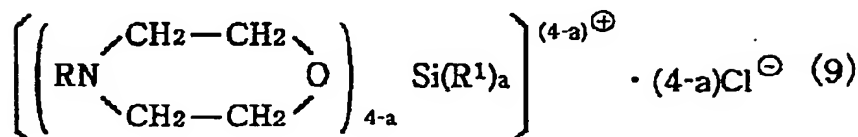
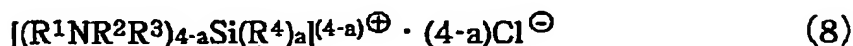
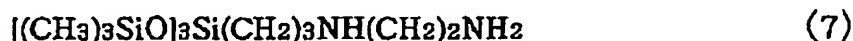
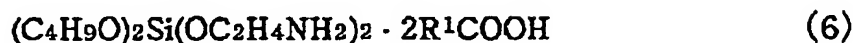
)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、フルオロアルキル (C11~C20) カルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7 ~ C13)、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキル (C4 ~ C12) スルホン酸塩 (Li, K, Na)、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6 ~ C10) アルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6 ~ C10) -N-エチルスルホニルグリシン塩 (K)、リン酸ビス (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキル (C6 ~ C16) エチルリン酸エステル、パーフルオロアルキル第四級アンモニウムヨウ化物 (商品名 フロラードFC-135、住友スリーエム株式会社製カチオン性フッ素系界面活性剤)、パーフルオロアルキルアルコキシレート (商品名 フロラードFC-171、住友スリーエム株式会社製ノニオン性界面活性剤)、パーフルオロアルキルスルホン酸カリウム塩 (商品名 フロラードFC-95およびFC-98、住友スリーエム株式会社製アニオン性界面活性剤)。

【0039】この発明では、有機金属界面活性剤を用いることができる。本発明において使用される有機金属界面活性剤は、分子の主鎖や側鎖にSi、Ti、Sn、Zr、Ge等の金属を有するものをいうが、好ましくは分子の主鎖にSiを有するものが好ましく、より好ましくはシロキサン系界面活性剤である。

【0040】代表的な有機金属界面活性剤としては、下式(1)~(19)に示すもの(吉田、近藤、大垣、山中、“新版 界面活性剤ハンドブック”，工学図書(1966)，34頁)等が挙げられる。

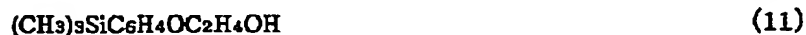
【0041】

【化1】



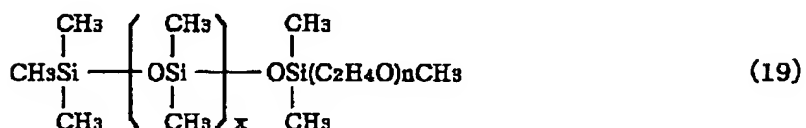
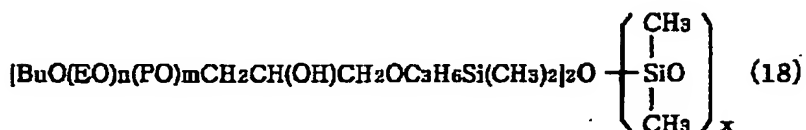
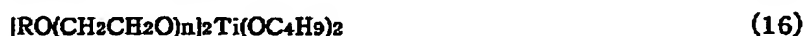
【0043】

【化3】



【0044】

【化4】



【0045】なお、上式(1)～(19)に代表される有機金属界面活性剤に含まれる金属としては、SiまたはTiの代わりにSn、Zr、Ge等を用いることができる。

【0046】本発明で使用する界面活性剤は上記界面活性剤に限定されるものではない。

【0047】これらの界面活性剤は、使用される水溶性エチレン性不飽和単量体100重量部当たり0.0001～10重量部、好ましくは0.0003～5重量部である。すなわち、0.0001重量部未満では、気体の分散が不十分となる場合がある。一方、10重量部を越え

ると、その添加量に見合っただけの効果がでなくなることがあり、非経済的である。

【0048】従来から、水溶液重合において界面活性剤を用いることは公知であるが、このような公知技術では吸水速度が全く改善されない。

【0049】この発明では、単量体を気泡の分散した状態で重合することが必須である。従来、アスピレーターやエジェクターにより単量体水溶液中の溶存酸素を除去することは知られているが、単量体水溶液と気体とを流体混合した後、気泡の分散した状態で単量体を重合することは公知技術ではまったく知られていない。



【0050】単量体水溶液と流体混合する気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性気体が挙げられる。酸素を含む気体を混合すれば、重合開始剤に亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩を用いた際、酸素と亜硫酸塩の比率を適宜コントロールすることで種々の分子量の親水性重合体を得ることができる。また、亜硫酸ガスを混合し重合を開始させることもできる。

【0051】単量体水溶液の粘度は特に制限ないが、粘度を10cP以上の調整することで、気泡をより安定に分散させることができる。好ましくは10~10万cP、より好ましくは20~3000cPである。単量体水溶液の粘度を10cP以上とすることで単量体水溶液中に気泡を長時間安定に分散させることができる。尚、粘度が10万cPよりも高いと、単量体水溶液中の気泡が大きくなり高吸水速度のポリマーを得ることが困難となることがある。

【0052】必要に応じて上記単量体水溶液には、増粘剤を添加してもよい。該増粘剤は親水性ポリマーであればよく、例えば、ポリアクリル酸(塩)、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等を用いることができる。増粘剤として、コロイダルシリカやポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性重合体を用いることもできる。増粘剤として利用されるこれらの親水性ポリマーは、平均分子量1万以上、好ましくは10万以上であることが好ましい。平均分子量が1万未満の場合には、増粘剤の添加量が多くなり、吸水性能が低下する恐れがあり好ましくない。また、増粘剤の添加量は、単量体水溶液の粘度が10cP以上となるのであれば、特に制限されるものではなく、一般に上記水溶性エチレン性不飽和モノマーに対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲である。該増粘剤の添加量が0.01重量%未満では粘度が10cP以上に達しない場合があり、10重量%を超える場合には、吸水性能が低下する恐れがある。

【0053】前記単量体を重合する方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、水溶液重合や逆相懸濁重合が挙げられる。また、必要により重合開始剤の存在下、ガンマ線、X線、電子線等の放射線や紫外線を照射することにより重合することもできる。

【0054】水溶液重合するには、前記水溶性不飽和単量体、架橋剤および界面活性剤を水媒体中に溶解させて単量体水溶液を調製し、これに必要な量の重合開始剤を添加し、必要により所定の温度に加熱して水溶液共重合を行なう。

【0055】ついで、得られた気泡を含有する含水ゲルを必要により細断し、さらに乾燥し、得られる乾燥物を粉砕することにより吸水速度や溶解速度の速い親水性重合体が粉末状で得られる。

【0056】水溶性エチレン性不飽和単量体を水溶液重合させる際に、連続式重合、回分式重合のいずれの方式を採用してもよく、また、減圧、加圧、常圧のいずれの圧力下で実施してもよい。なお、重合は、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス等の不活性ガスの気流下で行なうことが好ましい。

【0057】水溶液重合させる場合には、ラジカル重合開始剤を単量体水溶液中に予め溶解もしくは分散させておくことがより好ましい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物; 過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の過酸化化合物; 上記過酸化化合物と、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ホルムアミジンスルフィン酸、アスコルビン酸等の還元剤とを組み合わせるレドックス開始剤等が挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

【0058】水溶性不飽和単量体に対するラジカル重合開始剤の使用量は、これらの単量体およびラジカル重合開始剤の組み合わせ等にもよるが、水溶性不飽和単量体100重量部に対して0.001~5重量部の範囲内が好ましく、0.01~1重量部の範囲内がより好ましい。ラジカル重合開始剤の使用量が0.001重量部未満の場合には、未反応の不飽和単量体が多くなり、したがって、得られる親水性重合体中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、ラジカル重合開始剤の使用量が5重量部を超える場合には、重合の制御が困難となったり、得られる親水性重合体中の水溶性成分量が増加することがあるので好ましくない。

【0059】重合開始時の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類にもよるが、0~50℃の範囲内がより好ましく、10~40℃の範囲内がさらに好ましい。また、反応中の重合温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類にもよるが、20~110℃の範囲内がより好ましく、30~90℃の範囲内がさらに好ましい。重合開始時の温度あるいは反応中の重合温度が上記の範囲から外れると、(a)得られる親水性重合体中の残存単量体量が増加する、(b)下記に記述する発泡剤を併用する場合に、その制御することが困難となる、(c)過度の自己架橋反応が進行して親水性重合体の吸水量が低下する等の不都合を招来するおそれがある。本発明による水溶液重合は、発泡剤を併用することもできる。例えば、カルボン酸モノマーまたはその水溶性塩および架橋剤を含む溶液を調製し、該溶液に炭酸塩系発泡剤および重合開始剤を添加して炭酸化モノマー溶液を形成し、該溶液を重合させて微孔性ヒドロゲルを形成し、この微孔性ヒドロゲルを粉砕、乾燥し、その表面を架橋剤で処理することにより超吸収性ポリマーを得る方法(特開平5-2



37, 378号および特開平7-185, 331号)、トルエン等の揮発有機化合物の分散下に水溶性モノマーを重合させて微孔性の吸水性樹脂を製造する方法(米国特許第5, 354, 290号)、水溶性のモノマー、架橋剤および水溶性溶媒よりなる反応混合物に水不溶性発泡剤を界面活性剤を用いて分散させ、ついで発泡させ、さらにモノマーと架橋剤とを反応させて超吸収性樹脂を製造する方法(米国特許第5, 328, 935号および同第5, 338, 766号)、10時間半減期が30~120℃の範囲のアゾ開始剤を使用して水溶性モノマーおよび架橋剤を共重合することにより超吸収性吸水性樹脂を製造する方法(WO95/17455)、アゾ化合物のアクリル酸塩錯体よりなる発泡剤存在下に水溶性モノマーと架橋剤とを共重合することにより吸水性樹脂を得る方法(WO96/17884)等の方法が採用できる。

【0060】さらに、発泡は、水溶液中に不活性ガス、例えば窒素、二酸化炭素、空気等を導入するか、該水溶液を高速攪拌することにより行なわれる。また、発泡は、水溶液中に重合前に発泡剤を添加することによっても行なわれる。

【0061】このような発泡剤としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム等の炭酸塩、アゾビスアミジノプロパン二塩酸塩のような水溶性アゾ重合開始剤、マロン酸等のジカルボン酸類、トリクロロエタン、トリフルオロエタン等の揮発性有機溶媒等がある。発泡剤を添加する場合、その使用量は水溶性不飽和単量体および水溶性架橋性単量体の合計量100重量部当り、0~5重量部の範囲、より好ましくは0~1重量部の範囲が適切である。

【0062】反応時間は、不飽和単量体や架橋剤、ラジカル重合開始剤の組み合わせ、あるいは、反応温度等の反応条件に応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0063】本発明による水溶液重合は、単量体水溶液に気泡を分散させた状態で行なうことが必須である。そして、そのときの気泡が分散した単量体水溶液の体積は、非分散状態の体積の1.02倍以上、好ましくは1.08倍以上、より好ましくは1.11倍以上、最も好ましくは1.2倍以上である。

【0064】従来から行なわれている攪拌下の重合反応操作においても、多少の泡が混入することも有り得るが、発明者等の確認によれば、通常の操作で泡が混入してもそれによる体積変化は1.01倍にも満たない。

1.02倍以上の体積変化は意識的に泡を混入させる操作を行なった結果であり、この操作によって得られる樹脂の性能向上が認められる。反応容器中の架橋性単量体

水溶液の体積変化は喫水線の高さだけの变化に表れるので、体積変化の割合は容易に確認できる。さらに意識的な泡の混入操作の結果、該水溶液の透明性が低下するので、該水溶液中の泡の分散状態は目視によっても確認可能である。

【0065】上記の気泡含有含水ゲルは、必要に応じて反応中あるいは反応終了後に、所定の方法によって約0.1mm~約50mm程度の破片に解砕する。ついで、より一層効率的に発泡させるために、該気泡含有含水ゲルを乾燥させる。なお、発泡剤による発泡を、反応時ではなく、乾燥時に行わせることもできる。

【0066】乾燥温度は、特に限定されるものではないが、例えば、100~250℃の範囲内、より好ましくは120~200℃の範囲内とすればよい。また、乾燥時間は、特に限定されるものではないが、10秒~5時間程度が好適である。なお、乾燥させる前に、含水ゲル状重合体を中和してもよく、また、さらに解砕して細分化してもよい。

【0067】乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等、種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。上記例示の乾燥方法のうち、熱風乾燥、およびマイクロ波乾燥がより好ましい。気泡含有含水ゲルにマイクロ波を照射すると、気泡が数倍数十倍に膨張するので、吸水速度がより一層向上された親水性重合体も得ることができる。

【0068】気泡含有含水ゲルをマイクロ波乾燥する場合には、解砕された該含水ゲルの厚みを、3mm以上とすることが好ましく、5mm以上とすることがより好ましく、10mm以上とすることがさらに好ましい。また、含水ゲルをマイクロ波乾燥する場合には、該含水ゲルを上記の厚みを有するシート状に形成することが特に好ましい。

【0069】上記の重合により、つまり、上記の製造方法により、本発明にかかる多孔質の親水性重合体が安価にかつ容易に得られる。上記の親水性重合体は、平均孔径が10~500 $\mu$ mの範囲内、より好ましくは20~400 $\mu$ mの範囲内、さらに好ましくは30~300 $\mu$ mの範囲内、最も好ましくは40~200 $\mu$ mの範囲内である。上記の平均孔径は、電子顕微鏡によって、乾燥した親水性重合体の断面の画像分析を行なうことにより求められる。つまり、画像分析を行なうことにより親水性重合体の孔径の分布を表すヒストグラムを作成し、該ヒストグラムから孔径の数平均を算出することにより、平均孔径が求められる。

【0070】上記の方法により得られた親水性重合体は、内部およびその表面に多数の孔を有する多孔質となっているので、無加圧下ならびに加圧下において、該親水性重合体内部に水性液体が移行するのに必要な導液空

10

20

30

40

50

間が十分に確保されている。したがって、水性液体の通液性や拡散性に優れており、かつ、毛細管現象により、吸水速度や保水能などを向上させることができる。また、本発明の親水性重合体は多孔質となっているので、該親水性重合体の形状が粒子状であっても、水性液体が粒子間を通過する際の通液性を維持することができる。なお、上記平均孔径が  $10\mu\text{m}$  よりも小さい場合には、水性液体の通液性や拡散性が劣る虞れがある。また、平均孔径が  $500\mu\text{m}$  よりも大きい場合には、吸水速度の改善が不充分となるおそれがある。

【0071】また、上記親水性重合体は、表面架橋剤によって処理され、共有結合（二次架橋）が形成されることにより、その表面近傍の架橋密度がさらに高められていてもよい。上記の表面架橋剤は、親水性重合体が有するカルボキシル基やスルホン酸基等の官能基と反応して共有結合を形成し得る官能基を複数有している化合物であればよく、特に限定されるものではない。親水性重合体を表面架橋剤を用いて処理することにより、該親水性重合体の通液性、吸水速度、加圧下の吸水量ならびに通液性がより一層向上する。

【0072】上記表面架橋剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 3, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価

オキサゾリン化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オン、1, 3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0073】上記例示の表面架橋剤のうち、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、およびアルキレンカーボネート化合物がより好ましい。

【0074】これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。2種類以上の表面架橋剤を併用する場合には、溶解度パラメータ（SP値）が互いに異なる第1表面架橋剤および第2表面架橋剤を組み合わせることにより、吸水特性がさらに一層優れた親水性重合体を得ることができる。なお、上記の溶解度パラメータとは、化合物の極性を表すファクターとして一般に用いられる値である。

【0075】上記の第1表面架橋剤は、親水性重合体が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが  $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  以上の化合物であり、例えばグリセリン等が該当する。上記の第2表面架橋剤は、親水性重合体が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが  $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  未満の化合物であり、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル等が該当する。

【0076】親水性重合体に対する表面架橋剤の使用量は、親水性重合体および表面架橋剤の組み合わせ等にもよるが、乾燥状態の親水性重合体100重量部に対して0.01～5重量部の範囲内、より好ましくは0.05～3重量部の範囲内とすればよい。上記の範囲内で表面架橋剤を用いることにより、尿や汗、経血等の体液（水性液体）に対する吸水特性をさらに一層向上させることができる。表面架橋剤の使用量が0.01重量部未満では、親水性重合体の表面近傍の架橋密度をほとんど高めることができない。また、表面架橋剤の使用量が5重量部より多い場合には、該表面架橋剤が過剰となり、不経済であるとともに、架橋密度を適正な値に制御することが困難となるおそれがある。

【0077】親水性重合体を表面架橋剤を用いて処理する際の処理方法は、特に限定されるものではない。例えば、①親水性重合体と表面架橋剤とを無溶媒で混合する方法、②シクロヘキサンやペンタン等の疎水性溶媒に親

水性重合体を分散させた後、表面架橋剤を混合する方法、③親水性溶媒に表面架橋剤を溶解もしくは分散させた後、該溶液もしくは分散液を親水性重合体に噴霧あるいは滴下して混合する方法等が挙げられる。なお、上記親水性溶媒としては、水、または水と水に可溶な有機溶媒との混合物が好適である。

【0078】また、上記の有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*s-o-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*s-o-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、一価アルコールのエチレンオキシド（EO）付加物、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド、ε-カプロラクタム等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。

【0079】上記親水性重合体ならびに表面架橋剤に対する親水性溶媒の使用量は、親水性重合体や表面架橋剤、親水性溶媒の組み合わせ等にもよるが、親水性重合体100重量部に対して200重量部以下、より好ましくは0.001~50重量部の範囲内、さらに好ましくは0.1~50重量部の範囲内、特に好ましくは0.5~20重量部の範囲内とすればよい。

【0080】上記表面架橋剤により二次架橋を行なう際には、表面架橋剤の種類により、必要に応じて加熱処理を行ない、親水性重合体の表面近傍を架橋させる。上記二次架橋を施すことにより、さらに加圧下での吸収倍率に優れる親水性重合体を得ることができる。

【0081】親水性重合体と表面架橋剤とを混合する際に用いられる混合装置は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュ-型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュ-型押出機等が好適である。

【0082】親水性重合体を表面架橋剤を用いて処理する際の処理温度や処理時間は、親水性重合体および表面架橋剤の組み合わせや、所望する架橋密度等に応じて適宜選択設ればよく、特に限定されるものではないが、例えば処理温度は、0~250℃の範囲内が好適である。

【0083】上記の親水性重合体に、さらに、必要に応じて、消臭剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、親水性重合体に種々の機能を付与してもよい。

【0084】無機粉末としては、水性液体等に対して不活性な物質、例えば、各種の無機化合物の微粒子、粘土

鉱物の微粒子等が挙げられる。該無機粉末は、水に対して適度な親和性を有し、かつ、水に不溶もしくは難溶であるものが好ましい。具体的には、例えば、二酸化珪素や酸化チタン等の金属酸化物、天然ゼオライトや合成ゼオライト等の珪酸（塩）、カオリン、タルク、クレ-、ベントナイト等が挙げられる。このうち、二酸化珪素および珪酸（塩）がより好ましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が200μm以下の二酸化珪素および珪酸（塩）がさらに好ましい。

【0085】親水性重合体に対する無機粉末の使用量は、親水性重合体および無機粉末の組み合わせ等にもよるが、親水性重合体100重量部に対し0.001~10重量部の範囲内、より好ましくは0.01~5重量部の範囲内とすればよい。親水性重合体と無機粉末との混合方法は、特に限定されるものではなく、例えばドライブレンド法、湿式混合法等を採用できるが、ドライブレンド法を採用するのが好ましい。

【0086】親水性重合体は、例えば、パルプ等の繊維質材料と複合化する（組み合わせる）ことにより、吸収物品とされる。

【0087】吸収物品としては、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット、創傷保護材、創傷治療材等の衛生材料（体液吸収物品）；ペット用の尿等の吸収物品；建材や土壌用保水材、止水材、パッキング材、ゲル水囊等の土木建築用資材；ドリッパ吸収材や鮮度保持材、保冷材等の食品用物品；油水分離材、結露防止材、凝固材などの各種産業用物品；植物や土壌等の保水材等の農園芸用物品；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。なお、例えば紙オムツは、液不透過性の材料からなるバックシート（裏面材）、上記の親水性重合体組成物、および液透過性の材料からなるトップシート（表面材）を、この順に積層して互いに固定するとともに、この積層物に、ギャザー（弾性部）やいわゆるテープファスナー等を取り付けることにより形成される。また、紙オムツには、幼児に排尿・排便の態をする際に用いられる紙オムツ付きパンツも含まれる。

【0088】このようにして得られる親水性重合体は、吸水量が10~100g/g、好ましくは20~80g/gである。

【0089】本発明で得られる親水性重合体は、上記吸収物品のみならず、分散剤、凝集剤、増粘剤、化粧品等のゲル基剤等にも好適に用いることができる。

【0090】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明の範囲がこれらの例により限定されるものではない。また実施例および比較例中の％は特に断りの無い限り重量％を、また部は重量部を意味するものとする。

【0091】なお、親水性重合体の吸水量、吸水速度、水可溶性成分量は以下の方法により測定した。

## 【0092】(1) 親水性重合体の吸水量

親水性重合体 0.2 g をティーバッグ式袋 (6 cm × 6 cm) に均一に入れ、開口部をヒートシールした後、0.9%塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に浸漬した。60分後にティーバック式袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、該袋の重量W1 (g) を測定した。また、同様の操作を親水性重合体を用いないで行い、その時の重量W0 (g) を測定した。そして、これら重量W1、W0から、次式、  

$$\text{吸水量 (g/g)} = (W1 - W0) / \text{親水性重合体の重量 (g)}$$

に従って吸水量 (g/g) を算出した。

## 【0093】(2) 親水性重合体の吸水速度

内径50mm、高さ70mmの有底円筒状のポリプロピレン製カップに、親水性重合体 (予め篩により600μm ~ 300μmの範囲の粒子径部分を分取し、このものを試料とした) 1.0gを入れた。次に該カップに生理食塩水28gを注いだ。そして、生理食塩水を注いだ時点から、該生理食塩水が親水性重合体に全て吸収されて見えなくなる状態までの時間を測定した。該測定を3回繰り返して、これらの平均値を吸水速度 (秒) とした。

## 【0094】(3) 親水性重合体の水可溶性成分量

親水性重合体 0.5g を1000mlの脱イオン水中に分散させ、16時間攪拌した後、濾紙で濾過した。そして、得られた濾液をコロイド滴定により滴定し親水性重合体中の水可溶性成分量 (%) を求めた。

【0095】(親水性重合体の平均粒子径) 平均粒子径は、以下に示す目開き (850μm、600μm、300μm、150μm、106μm) を用いて親水性重合体を篩分級した後、残留百分率Rを対数確率紙にプロットし、R=50%に相当する粒径を平均粒子径とした。

## 【0096】実施例1

アクリル酸306g、37%アクリル酸ナトリウム3240g、ポリエチレングリコール (n=8) ジアクリレート8.2g、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート (商品名: レオドールTW-S120、花王株式会社製) 0.3g、純水1420g及び10%過硫酸ナトリウム水溶液10gを混合し単量体水溶液を調製した。この単量体水溶液と窒素とを株式会社愛工舎製ホイップオートZを用いて流体混合し、単量体水溶液中に窒素ガスの気泡を分散せしめ、気泡の分散した状態で単量体の重合を行った。具体的には第3図に示すように、アスピレーター12を用いてこの単量体水溶液10を毎分1kgでノズル側から供給し、側管より窒素ガス11を毎分2Lで供給して両者を流体混合し、さらに凹凸 (突起) 9を有する混合域8を通過させ重合槽16に導いた。混合域8を通過した単量体水溶液10は窒素の気泡が分散し体積が1.5倍に増加していた。この気泡含有単量体水溶液13に10%亜硫酸水溶液10gを加え、直ちに重合を開始せしめた。引き続き、気泡が分散した

状態で温度25~95℃で1時間静置重合を行った。重合後、多量に気泡を含むスポンジ状含水ゲル状重合体を10~30mmの角状に裁断し、ついで160℃の熱風乾燥機中2時間乾燥した。乾燥物を粉砕機で粉砕し、開口が850μmの篩通過物を分取して平均粒子径250μmの本発明の親水性重合体(1)を得た。本発明の親水性重合体(1)の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ40.0g/g、10秒及び8%であった。

## 【0097】実施例2

実施例1においてポリオキシエチレンソルビタンモノステアートを0.15g用いた他は実施例1と同様にして平均粒子径300μmの本発明の親水性重合体(2)を得た。本発明の親水性重合体(2)の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ40.5g/g、15秒及び8%であった。

## 【0098】実施例3

実施例1においてポリオキシエチレンソルビタンモノステアートを0.12g用いた他は実施例1と同様にして平均粒子径420μmの本発明の親水性重合体(3)を得た。本発明の親水性重合体(3)の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ45.5g/g、28秒及び12%であった。

## 【0099】実施例4

実施例1においてポリオキシエチレンソルビタンモノステアートを0.12g用いた他は実施例1と同様にして平均粒子径450μmの本発明の親水性重合体(4)を得た。本発明の親水性重合体(4)の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ46.2g/g、40秒及び12.2%であった。

## 【0100】実施例5

実施例1において気泡の分散した単量体水溶液を10Lのニーダーに導入し静置重合を行った。重合ゲルの温度が60℃に達した時点でニーダーを攪拌しゲルを解砕した。解砕後のゲルを取り出し、実施例1と同様にして平均粒子径440μmの本発明の親水性重合体(5)を得た。本発明の親水性重合体(5)の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ42.2g/g、22秒及び8.2%であった。

## 【0101】実施例6

実施例1においてポリオキシエチレンソルビタンモノステアートの代わりにフッ素系カチオン性界面活性剤 (フロラードFC-135、住友スリーエム株式会社製) 0.3gを用いた他は実施例1と同様にして平均粒子径340μmの本発明の親水性重合体(6)を得た。本発明の親水性重合体(6)の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ40.5g/g、9秒及び8.5%であった。

## 【0102】実施例7

実施例1において単量体水溶液にヒドロキシエチルセル

ローズ 12 g を更に溶解させ、粘度 63 cP の単量体水溶液を用いた他は実施例 1 と同様にして平均粒径 320  $\mu\text{m}$  の本発明の親水性重合体 (7) を得た。本発明の親水性重合体 (7) の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ 42.5 g/g、12 秒及び 8.5 % であった。

#### 【0103】実施例 8

アクリル酸 118 g、メチレンビスアクリルアミド 0.3787 g、フッ素系カチオン性界面活性剤 (フローラード FC-135、住友スリーエム株式会社製) 0.059 g、5% V-50 (和光純薬株式会社製) 水溶液 7.07 g、0.1% L-アスコルビン酸水溶液及び純水 401.4 g を混合し単量体水溶液を調製した。この単量体水溶液を実施例 1 と同様にして窒素ガスと流体混合し、窒素ガスの分散した単量体水溶液を得た。体積は 1.6 倍に増加していた。引き続き 0.35% 過酸化水素水溶液を添加し、直ちに重合を開始せしめた。ついで、気泡が分散した状態で温度 18~80℃ で 1 時間静置重合を行った。重合後、多量の気泡分散した含水ゲル状重合体を双腕型ニーダーで解砕した。解砕した含水ゲル状重合体を取り出し、バット上で 6.5% 水酸化ナトリウム水溶液 755.8 g を加え中和し、中和が均一になされフェノールフタレインによる呈色反応が認められなくなるまで熟成した。含水ゲルに含まれるカルボキシル基の中和率は 75% であった。中和後のゲルを熱風乾燥機で 160℃ 1 時間乾燥し、粉碎して本発明の親水性重合体 (8) を得た。本発明の親水性重合体 (8) の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ 58 g/g、32 秒及び 5.2% であった。

#### 【0104】実施例 9

実施例 2 で得た親水性重合体 (2) 100 部に対しエチレングリコールジグリシジルエーテル (商品名: デナコール EX-810、長瀬化成株式会社製) 0.25 部、プロピレングリコール 2.5 部、純水 7.5 部、イソプロピルアルコール 5 部からなる架橋剤水溶液を添加混合し、195℃ で 60 分間加熱処理して本発明の親水性重合体 (9) を得た。本発明の親水性重合体 (9) の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ 29.5 g/g、14 秒および 7.9% であった。

#### 【0105】実施例 10

実施例 8 で得た親水性重合体 (10) 100 部に対しエチレングリコールジグリシジルエーテル (商品名: デナコール EX-810、長瀬化成株式会社製) 0.3 部、プロピレングリコール 3 部及びイソプロピルアルコール 3 部からなる架橋剤溶液を添加混合した後、水 9 部及びイソプロピルアルコール 6 部からなる混合液を添加混合した。表面架橋剤を混合した親水性重合体 (8) を 185℃ で 60 分間加熱処理した。このものにポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート (商品名: レオドール TW-S120、花王株式会社製) の 0.33% メタ

ノール溶液 3 部を混合し 80℃ で乾燥し、本発明の親水性重合体 (10) を得た。本発明の親水性重合体 (10) の吸水量、吸水速度および水可溶性成分量はそれぞれ 38.5 g/g、28 秒および 5.2% であった。

#### 【0106】比較例 1

5 リットルのビーカー中、アクリル酸 306 g、37% アクリル酸ナトリウム 3240 g、ポリエチレングリコール ( $n=8$ ) ジアクリレート 8.2 g 及び純水 1420 g を混合し単量体水溶液を調製した。単量体水溶液の粘度は 3 cP であった。単量体水溶液中に窒素を吹き込み、溶液中の溶存酸素を除去した。ついで 10 リットルの双腕型ニーダーに単量体水溶液を注ぎ、攪拌下に 10% 過硫酸ナトリウム 10 g および 10% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 10 g を添加し、直ちに重合を開始せしめ、温度 25~75℃ で 1 時間静置重合を行った。重合後ニーダーにより、含水ゲル状重合体を 10 mm 角から 50 mm 角の大きさに解砕し、ついで 160℃ の熱風乾燥機中 1 時間乾燥した。含水ゲル状重合体の中に気泡はほとんどなかった。乾燥物を粉砕機で粉砕し、開口が 850  $\mu\text{m}$  の篩通過物を分取して平均粒子径 460  $\mu\text{m}$  の比較親水性重合体 (1) を得た。比較親水性重合体 (1) の吸水量、吸水速度及び水可溶性成分量はそれぞれ 42.2 g/g、126 秒及び 9.0% であった。

#### 【0107】

【発明の効果】本発明は、以上のごとき構成よりなるものであるから、無加圧下および加圧下の吸水速度が速くかつ吸水量が大きく、かつ水可溶性成分量が少ないので、生理用品や紙おむつ等の衛生材料分野をはじめとして農園芸用分野鮮度保持等の食品分野、結露防止や保冷材等の産業分野等、吸水や保水を必要とする種々の用途に好適に利用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】アスピレーターの断面図である。

【図 2】エジェクターの断面図である。

【図 3】隙間に凹凸を有する混合域の断面図である。

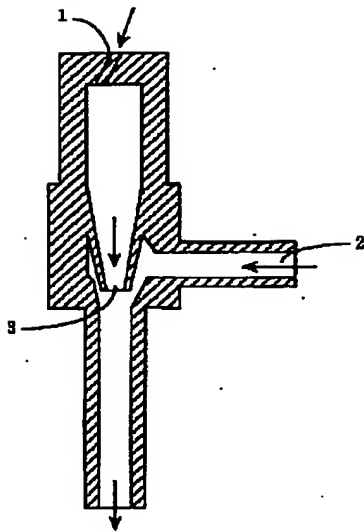
#### 【符号の説明】

- 1 ノズルより噴出する流体の入口
- 2 もう一つの流体の入口
- 3 ノズル
- 4 ノズルより噴出する流体の入口
- 5 もう一つの流体の入口
- 6 末広ノズル
- 7 ディフューザー
- 8 混合域
- 9 凹凸
- 10 単量体水溶液
- 11 気体
- 12 アスピレーター
- 13 気泡含有単量体水溶液
- 14 単量体調製槽

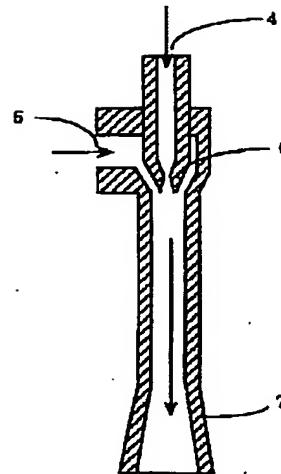
15 ポンプ

PbU@ ㄣd合槽

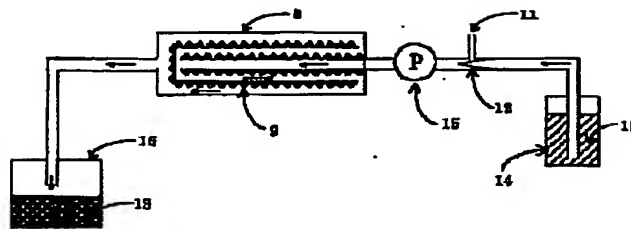
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>°</sup>  
C 08 J 9/00

識別記号

F I

A 61 F 13/18

3 0 7 A

(72) 発明者 神頭 照幸  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内(72) 発明者 矢野 昭人  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

BEST AVAILABLE COPY